

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002038

International filing date: 10 February 2005 (10.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-037410
Filing date: 13 February 2004 (13.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 10 March 2005 (10.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

17.2.2005

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年 2月13日
Date of Application:

出願番号 特願2004-037410
Application Number:

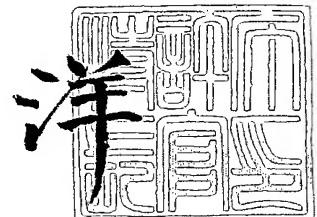
[ST. 10/C] : [JP2004-037410]

出願人 三菱レイヨン株式会社
Applicant(s):

2005年 2月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 P040094
【提出日】 平成16年 2月13日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 D01F 9/12
【発明者】
【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内
【氏名】 池田 勝彦
【発明者】
【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内
【氏名】 下澤 信之
【発明者】
【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内
【氏名】 川村 篤志
【発明者】
【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内
【氏名】 國澤 考彦
【特許出願人】
【識別番号】 000006035
【氏名又は名称】 三菱レイヨン株式会社
【代理人】
【識別番号】 100123788
【弁理士】
【氏名又は名称】 宮崎 昭夫
【電話番号】 03-3585-1882
【選任した代理人】
【識別番号】 100106297
【弁理士】
【氏名又は名称】 伊藤 克博
【選任した代理人】
【識別番号】 100106138
【弁理士】
【氏名又は名称】 石橋 政幸
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 201087
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲**【請求項 1】**

捲縮が付与されない実質的にストレートな纖維からなり、容器への収納時及び前記容器から引き出して焼成工程に導入する際には1本の集合トウの形態を保持し、焼成工程にて同工程で発生する張力により小トウに分割可能な幅方向の分割能を有してなることを特徴とする炭素纖維用前駆体纖維束。

【請求項 2】

単纖維纖度が $0.7 \sim 1.3 \text{ d tex}$ 、小トウのフィラメント数が $50000 \sim 150000$ 、集合トウの総フィラメント数が $100000 \sim 600000$ である請求項1記載の炭素纖維用前駆体纖維束。

【請求項 3】

小トウの幅方向の端部が隣接する小トウの幅方向端部とフィラメントのエア流による交絡により1本の集合トウ形態を保持する請求項1または2記載の炭素纖維前駆体纖維束。

【請求項 4】

フックドロップ法による小トウ間の交絡度が 1 m^{-1} 以下である請求項3記載の炭素纖維前駆体纖維束。

【請求項 5】

単纖維間の接着数が5ヶ／50,000本以下であり、纖維軸に垂直方向の結晶領域サイズが $1.1 \times 10^{-8} \text{ m}$ 以上である請求項1～4のいずれかに記載の炭素纖維前駆体纖維束。

【請求項 6】

単纖維の強度が 5.0 cN/dtex 以上であり、単纖維の纖度斑（CV値）が10%以下である、請求項1～5のいずれかに記載の炭素纖維前駆体纖維束。

【請求項 7】

長さ方向の油剤付着斑（CV値）が10%以下である、請求項1～6のいずれかに記載の炭素纖維前駆体纖維束。

【請求項 8】

乾燥前の膨潤糸の膨潤度が100質量%以下である、請求項1～7のいずれかに記載の炭素纖維前駆体纖維束。

【請求項 9】

アクリロニトリル系重合体の有機溶剤溶液を、ジメチルアセトアミド水溶液中にノズル口径が $45 \sim 75 \mu\text{m}$ 、孔数50,000ヶ以上の紡糸ノズルから凝固糸引き取り速度／吐出線速度が0.8以下で吐出した膨潤糸条を、洗浄／延伸した後、第一油浴槽に導き第一油剤を付与しガイドで一旦絞りを行った後、引き続き第二油浴槽で第二油剤を付与し、乾燥緻密化二次延伸によってトータル延伸倍率5～10倍を行うことを特徴とする炭素纖維前駆体纖維束の製造方法。

【請求項 10】

有機溶剤がジメチルアセトアミドである、請求項9記載の炭素纖維前駆体纖維束の製造方法。

【請求項 11】

請求項9または10記載の炭素纖維用前駆体纖維束の製造方法であって、複数の小トウを並列して隣接させ、偏平矩形糸道断面形状を有し、該糸道に偏平矩形断面の長辺方向に所定の間隔をおいてエア噴出孔が複数配されたエア交絡装置に供給し、前記エア噴出孔からエアを噴出させることにより隣接する小トウ間の交絡を行うことを特徴とする炭素纖維前駆体纖維束の製造方法。

【請求項 12】

交絡前の小トウに水分を水分率が10wt%以下となるように予め付与することを特徴とする請求項11記載の炭素纖維前駆体纖維束の製造方法。

【請求項 13】

小トウ内のフィラメント同士の交絡を、円形断面糸道と該円形断面糸道へのエア噴出孔

を有する交絡付与装置に小トウを通し、前記エア噴出孔からエアを噴出させることにより付与する請求項 1 1 または 1 2 記載の炭素繊維前駆体繊維束の製造方法。

【請求項 14】

小トウ内のフィラメント同士の交絡を、偏平矩形断面形状の糸道の偏平矩形状の長辺方向に所定の間隔をおいて複数のエア噴出孔が配されたエア交絡装置に小トウを通し、前記エア噴出孔からエアを噴出させることにより付与する請求項 1 1 または 1 2 記載の炭素繊維前駆体繊維束の製造方法。

【請求項 15】

小トウのフィラメント交絡と小トウ間の交絡とを、偏平矩形糸道断面を有する糸道に前記偏平矩形状の長辺方向に所定の間隔をおいて複数のエア噴出孔を有する交絡付与装置に複数の小トウを隣接して供給し、前記エア噴出孔からエアを噴出させることにより付与することを特徴とする請求項 1 1 または 1 2 記載の炭素繊維前駆体繊維束の製造方法。

【請求項 16】

小トウのフィラメント交絡と小トウ間の交絡とを、偏平矩形糸道断面を有する糸道に前記偏平矩形状の長辺方向に所定の間隔をおいて複数のエア噴出孔を有するとともに、小トウの隣接する位置に糸道の長手方向に延在する溝部を更に有する交絡付与装置に複数の小トウを隣接して供給し、前記エア噴出孔からエアを噴出させることにより付与することを特徴とする請求項 1 1 または 1 2 記載の炭素繊維前駆体繊維方法。

【請求項 17】

フィラメント同士の交絡が予め付与された複数の小トウ間の交絡を、偏平矩形糸道断面を有する糸道の小トウの隣接する位置に糸道の長手方向に延在する溝部を有し、その溝内にのみ前記偏平矩形状の長辺方向に所定の間隔をおいて複数配されてなるエア噴出孔を有する交絡付与装置に複数の小トウを隣接させて供給し、前記エア噴出孔からエアを噴出させることにより付与することを特徴とする請求項 1 4 記載の炭素繊維前駆体繊維方法。

【請求項 18】

交絡を付与された複数の小トウからなる前記 1 本の集合トウをギヤーロールへ供給した後、容器へ収納することを含んでなることを特徴とする請求項 1 1 ～ 1 7 のいずれかに記載の炭素繊維前駆体繊維束の製造方法。

【請求項 19】

交絡を付与されたの小トウからなる前記 1 本の集合トウをニップロールに供給した後、容器へ収納することを含んでなることを特徴とする請求項 1 1 ～ 1 7 のいずれかに記載の炭素繊維用前駆体繊維束の製造方法。

【請求項 20】

複数の小トウを隣接して供給可能な偏平矩形断面を有する糸道を備え、同糸道が前記偏平矩形断面の長辺方向に所定の間隔をおいて開口する複数のエア噴出孔を有してなることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の炭素繊維前駆体繊維束の製造装置。

【請求項 21】

小トウが通過可能な円形断面からなる糸道内にエアを噴出する 1 以上のエア噴出孔が配された第 1 のエア交絡付与装置と、複数の小トウを隣接して供給可能な偏平矩形断面を有する糸道と、同糸道内に前記偏平矩形状の長辺方向に所定の間隔をおいて複数配されてなるエア噴出孔を有する第 2 の交絡付与装置とを備えてなることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の炭素繊維前駆体繊維束の製造装置。

【請求項 22】

小トウが通過可能な偏平矩形断面からなる糸道内にエアを噴出する 1 以上のエア噴出孔が配された第 1 のエア交絡付与装置と、複数の小トウを隣接して並列に供給可能な偏平矩形断面を有する糸道と、同糸道内に前記偏平矩形状の長辺方向に所定の間隔をおいて複数配されてなるエア噴出孔を有する第 2 の交絡付与装置と、を備えてなることを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の炭素繊維前駆体繊維束の製造装置。

【請求項23】

前記複数の小トウを隣接して供給可能な偏平矩形断面を有する糸道が、前記小トウの隣接する位置に糸道の長手方向に延在する複数の溝を更に有してなることを特徴とする請求項20～22のいずれかに記載の炭素繊維前駆体繊維束の製造装置。

【請求項24】

前記エア噴出孔が前記複数の溝内にのみ形成されてなることを特徴とする請求項23記載の炭素繊維前駆体繊維束の製造装置。

【請求項25】

前記小トウの総織度D (d Tex) と集合させるフィラメントの本数nとの積で表される集合トウの総織度nD (d Tex) と前記偏平面の長辺寸法L (mm) との比n·D / Lの値が、2000～8000であり、前記エア噴出孔の各孔口径は0.3～1.2 mmである請求項20記載の炭素繊維前駆体繊維束の製造装置。

【請求項26】

前記エア噴出口が等ピッチに配され、そのピッチが0.8～1.6 mmであり、前記糸道の長さが10～40 mmであることを特徴とする請求項20に記載の炭素繊維前駆体繊維束の製造装置。

【請求項27】

前記溝が半円形又は円の一部であって、その直径が2～10 mmであり、その溝の深さは1.5～4 mmであることを特徴とする請求項23に記載の炭素繊維前駆体繊維束の製造装置。

【請求項28】

前記溝が台形溝であって、その台形溝断面の長辺の寸法が2～10 mmであり、溝底に相当する短辺寸法は1.5～6 mmであることを特徴とする請求項23に記載の炭素繊維前駆体繊維束の製造装置。

【請求項29】

請求項1～4のいずれかに記載の炭素繊維用前駆体繊維束を耐炎化工程に供給し、同耐炎化工程にて発生する張力により小トウに分割しながら焼成することを特徴とする炭素繊維の製造方法。

【請求項30】

請求項1～4のいずれかに記載の炭素繊維用前駆体繊維束を炭素化工程に供給し、同炭素化工程にて発生する張力により小トウに分割しながら焼成することを特徴とする炭素繊維の製造方法。

【請求項31】

請求項1～4のいずれかに記載の炭素繊維用前駆体繊維束を炭素化工程に供給し、同炭素化工程にて発生する張力により小トウに分割しながら焼成することを特徴とする炭素繊維の製造方法。

【請求項32】

請求項31記載で得られるストランド強度 (JIS R 7601-1986) が420 kg/mm²以上である事を特徴とする炭素繊維。

【書類名】明細書

【発明の名称】炭素繊維前駆体繊維束、その製造方法及び製造装置と前記繊維束からの炭素繊維、その製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、炭素繊維用前駆体繊維束及びその製造方法と炭素繊維及びその製造方法に関する。

【0002】

さらに詳しくは、製造コストが低く、生産性に優れ、糸切れ、毛羽の発生の低い、高品位、高品質で、特に強度発現性に優れ、焼成工程において、容器から送り出される太いトウ形態をもつ繊維束が自ずと各工程に応じた複数のトウとなることを可能にした炭素繊維用前駆体繊維束及びその製造方法と同繊維束を用いた炭素繊維及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0003】

従来、炭素繊維用のアクリロニトリル系前駆体繊維としては、高強度、高弾性率の炭素繊維を得るために、糸切れや毛羽の発生の少ない、品質に優れた3,000～20,000フィラメントの、いわゆるスマートトウが主に製造され、これから製造された炭素繊維が航空・宇宙、スポーツ分野等の多くの分野に用いられてきた。

【0004】

炭素繊維製造用の前駆体繊維は、炭化処理に先立って、200～350℃の酸化性雰囲気中で加熱する耐炎化処理がなされる。耐炎化処理は反応熱を伴うことから繊維トウの内部に蓄熱されやすい。繊維トウの内部に余剰の蓄熱がなされると、フィラメント切れやフィラメント間の融着が発生しやすくなる。そのため、なるべくこの反応熱による蓄熱を抑える必要がある。この蓄熱を抑えようとするには、耐炎化炉に供給する繊維トウの太さを所定の太さ以下とせざるを得ず、繊維トウの太さに制約を受けるため、生産性を低下させると同時に製造コストを押し上げる要因にもなっている。

【0005】

こうした問題を解決するため、例えば特許文献1（特開平10-121325号公報）によれば、容器への収容時には1本のトウの形態を保ちながら、容器から引き出して使用するときに、複数の小トウに分割可能な幅方向に分割能を有する炭素繊維用前駆体繊維トウが開示されている。そして、この分割能を有する繊維トウを製造するには、紡糸された複数本の糸（繊維）を、各群が所定の糸本数となるように複数の群に分割し、その分割状態にて複数並列して走行させ、製糸工程、仕上油剤付与工程を通過させたのち、クリンパを備えた捲縮付与工程により所定数の複数の群を1本のトウの形態に集束させる。前記捲縮付与工程を通さないときは、各小トウに10%以上50%以下の水分を含ませる。

【0006】

前記集束形態にあっては、小トウ形態を有する各糸条群の耳部における糸条同士を1m程度斜交させて互いに弱く交絡させ、複数の糸条群から構成する1本のトウ形態を保持させる。各糸条群の耳部における糸条の斜交による交絡は弱いため、1本のトウ形態に保持された後に、炭素繊維製造工程に供されて使用される際にも、容易に耳部から各糸条群毎に分割可能となっており、この集束された繊維束を小トウに分割可能な形態で容器に収容する。

【0007】

容器に収容された分割能を有する炭素繊維用の前駆体繊維束は、耐炎化炉への導入前の分割工程にて、前述の小トウ毎に分割される。この分割は、たとえば溝付ロールや分割用ガイドバーを用いて行うとしている。小トウ同士は、それらの耳部で弱い交絡によって集束されているため、この分割は極めて容易に行うことができ、分割に際しても毛羽の発生や糸切れが殆ど生じないというものである。こうした所定サイズ以下の小トウ形態に分割

された各小トウは、耐炎化工程に導入されて耐炎化処理がなされる。このとき、分割された状態で小トウに耐炎化処理がなされるため、過剰蓄熱が発生せず、糸切れやフィラメント間の融着も防止されるとある。

【0008】

しかしながら、上記特許文献1による集束繊維束に対する小トウへの分割能の付与機構は、小トウにおける耳部に存在する繊維単位の斜行による交絡であるとされているが、小トウ分割部における交絡度が $1 \sim 10^{-1} m$ では、耐炎化工程に導入される以前に分割手段によって小トウに分割すると、単糸切れを生じてしまい炭素繊維の品質に影響を与える可能性がある。さらに特許文献1には、小トウ同士を交絡する手段としては、各小トウの耳部における糸条同士が斜行されて互いに弱く交絡し1本のトウ形態に維持される捲縮付与による方法しか示されていない。こうした捲縮トウの場合は、炭素繊維製造工程において耐炎化工程へそのまま供給すると、トウ全域に渡って均等に捲縮を引き伸ばして所定の伸張を付与することが難しい。その結果、得られる炭素繊維の品質に影響を及ぼす可能性がある。そのため耐炎化工程以前に捲縮除去手段が必要となるが、設備空間が増大するとともに省力化が難しく、生産性にも大きな影響を与える。

【0009】

一方、上記特許文献1では、捲縮が付与されていないストレートトウの形態の場合、その水分率が $10 \sim 50\%$ であるとのみ記載されている。すなわち、水分による表面張力によって小トウが集束され1本のトウ形態を保持する機構のみが記載されることになる。この水分率ではトウ内の水による表面張力で、容器に収納された際の折り返し部の折癖などは元に戻らず、結果として炭素繊維の製造工程に供給する際に折癖やそれに起因するトウ内のフィラメントの斜行などがそのままの状態で供給され、得られる炭素繊維の品位が損なわれ、或いは場合によっては折癖が捩れとなって、その部分に耐炎化工程での過剰な蓄熱が発生する恐れがある。

【0010】

更に、クリンパを通すかどうかは別にして、集束繊維束を容器から引き出して、焼成工程に導入する前に、同集束繊維束を所要の太さをもつ小トウに分割する必要があり、そのための分割装置をわざわざ設置する必要があり、設備空間が増大し、或いは省力化が難しく、生産性にも大きな影響を与える。

【0011】

一方、炭素繊維の利用は、自動車、土木、建築、エネルギー等の一般産業分野に拡大されつつあり、そのため、より安価で生産性の優れた太物炭素繊維はもちろんの事、高強度、高弾性率且つ高品位、高品質な太物炭素繊維の供給が強く求められている。例えば、特許文献2～4に太物炭素繊維または炭素繊維前駆体繊維束の製造法が開示されているが、いずれに開示されている炭素繊維も強度発現性が十分ではなく、従来のフィラメント数が12,000本以下のスマルトウ並のストランド強度、弾性率には至っていないのが現状である。

【特許文献1】特開平10-121325号公報

【特許文献2】特開平11-189913号公報

【特許文献3】特開2001-181925号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明の目的は、簡単な操作で複数本の小トウを1本の集束繊維束に集束させることができあって、且つ焼成工程では自然にもとの小トウに分割可能な分割能を備え、製造コストが低く、生産性に優れ、糸切れ、毛羽の発生の低い、高品位、高品質で、特に強度発現性に優れた炭素繊維およびその製造方法を提供することである。

【0013】

本発明の別の目的は、このような炭素繊維を得るに好適な炭素繊維前駆体繊維束及びそ

の製造方法ならびに製造装置を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明により、捲縮が付与されない実質的にストレートな纖維からなり、容器への収納時及び前記容器から引き出して焼成工程に導入する際には1本の集合トウの形態を保持し、焼成工程にて同工程で発生する張力により小トウに分割可能な幅方向の分割能を有してなることを特徴とする炭素纖維用前駆体纖維束が提供される。

【0015】

上記炭素纖維用前駆体纖維束において、単纖維纖度が $0.7 \sim 1.3 \text{ d tex}$ 、小トウのフィラメント数が $50000 \sim 150000$ 、集合トウの総フィラメント数が $100000 \sim 600000$ であることができる。

【0016】

上記炭素纖維用前駆体纖維束において、小トウの幅方向の端部が隣接する小トウの幅方向端部とフィラメントのエア流による交絡により1本の集合トウ形態を保持することができる。

【0017】

上記炭素纖維用前駆体纖維束において、フックドロップ法による小トウ間の交絡度が 1 m^{-1} 以下であることができる。

【0018】

上記炭素纖維用前駆体纖維束において、単纖維間の接着数が5ヶ／50,000本以下であり、纖維軸に垂直方向の結晶領域サイズが $1.1 \times 10^{-8} \text{ m}$ 以上であることができる。

【0019】

上記炭素纖維用前駆体纖維束において、単纖維の強度が 5.0 cN/dtex 以上であり、単纖維の纖度斑(CV値)が10%以下であることができる。

【0020】

上記炭素纖維用前駆体纖維束において、長さ方向の油剤付着斑(CV値)が10%以下であることができる。

【0021】

上記炭素纖維用前駆体纖維束において、乾燥前の膨潤糸の膨潤度が100質量%以下であることができる。

【0022】

本発明により、アクリロニトリル系重合体の有機溶剤溶液を、ジメチルアセトアミド水溶液中にノズル口径が $4.5 \sim 7.5 \mu\text{m}$ 、孔数50,000ヶ以上の紡糸ノズルから凝固糸引き取り速度／吐出線速度が0.8以下で吐出した膨潤糸条を、洗浄／延伸した後、第一油浴槽に導き第一油剤を付与しガイドで一旦絞りを行った後、引き続き第二油浴槽で第二油剤を付与し、乾燥緻密化二次延伸によってトータル延伸倍率5～10倍を行うことを特徴とする炭素纖維前駆体纖維束の製造方法が提供される。

【0023】

上記炭素纖維前駆体纖維束の製造方法において、有機溶剤がジメチルアセトアミドであることができる。

【0024】

上記炭素纖維用前駆体纖維束の製造方法であって、複数の小トウを並列して隣接させ、偏平矩形糸道断面形状を有し、該糸道に偏平矩形断面の長辺方向に所定の間隔をおいてエア噴出孔が複数配されたエア交絡装置に供給し、前記エア噴出孔からエアを噴出させることにより隣接する小トウ間の交絡を行うことができる。

【0025】

上記炭素纖維前駆体纖維束の製造方法において、交絡前の小トウに水分を水分率が10質量%以下となるように予め付与することができる。

【0026】

上記炭素繊維前駆体纖維束の製造方法において、小トウ内のフィラメント同士の交絡を、円形断面糸道と該円形断面糸道へのエア噴出孔を有する交絡付与装置に小トウを通し、前記エア噴出孔からエアを噴出させることにより付与することができる。

【0027】

上記炭素繊維前駆体纖維束の製造方法において、小トウ内のフィラメント同士の交絡を、偏平矩形断面形状の糸道の偏平矩形状の長辺方向に所定の間隔をおいて複数のエア噴出孔が配されたエア交絡装置に小トウを通し、前記エア噴出孔からエアを噴出させることにより付与することができる。

【0028】

上記炭素繊維前駆体纖維束の製造方法において、小トウのフィラメント交絡と小トウ間の交絡とを、偏平矩形糸道断面を有する糸道に前記偏平矩形状の長辺方向に所定の間隔をおいて複数のエア噴出孔を有する交絡付与装置に複数の小トウを隣接して供給し、前記エア噴出孔からエアを噴出させることにより付与することができる。

【0029】

上記炭素繊維前駆体纖維束の製造方法において、小トウのフィラメント交絡と小トウ間の交絡とを、偏平矩形糸道断面を有する糸道に前記偏平矩形状の長辺方向に所定の間隔をおいて複数のエア噴出孔を有するとともに、小トウの隣接する位置に糸道の長手方向に延在する溝部を更に有する交絡付与装置に複数の小トウを隣接して供給し、前記エア噴出孔からエアを噴出させることにより付与することができる。

【0030】

上記炭素繊維前駆体纖維束の製造方法において、フィラメント同士の交絡が予め付与された複数の小トウ間の交絡を、偏平矩形糸道断面を有する糸道の小トウの隣接する位置に糸道の長手方向に延在する溝部を有し、その溝内にのみ前記偏平矩形状の長辺方向に所定の間隔をおいて複数配されてなるエア噴出孔を有する交絡付与装置に複数の小トウを隣接させて供給し、前記エア噴出孔からエアを噴出させることにより付与することができる。

【0031】

上記炭素繊維前駆体纖維束の製造方法において、交絡を付与された複数の小トウからなる前記1本の集合トウをギヤーロールへ供給した後、容器へ収納することを含んでなることができる。

【0032】

上記炭素繊維前駆体纖維束の製造方法において、交絡を付与された小トウからなる前記1本の集合トウをニップロールに供給した後、容器へ収納することを含んでなることができる。

【0033】

本発明により、複数の小トウを隣接して供給可能な偏平矩形断面を有する糸道を備え、同糸道が前記偏平矩形断面の長辺方向に所定の間隔をおいて開口する複数のエア噴出孔を有してなることを特徴とする上記炭素繊維前駆体纖維束の製造装置が提供される。

【0034】

本発明により、小トウが通過可能な円形断面からなる糸道内にエアを噴出する1以上のエア噴出孔が配された第1のエア交絡付与装置と、複数の小トウを隣接して供給可能な偏平矩形断面を有する糸道と、同糸道内に前記偏平矩形状の長辺方向に所定の間隔をおいて複数配されてなるエア噴出孔を有する第2の交絡付与装置とを備えてなる上記炭素繊維前駆体纖維束の製造装置が提供される。

【0035】

本発明により、小トウが通過可能な偏平矩形断面からなる糸道内にエアを噴出する1以上のエア噴出孔が配された第1のエア交絡付与装置と、複数の小トウを隣接して並列に供給可能な偏平矩形断面を有する糸道と、同糸道内に前記偏平矩形状の長辺方向に所定の間隔をおいて複数配されてなるエア噴出孔を有する第2の交絡付与装置と、を備えてなることを特徴とする上記炭素繊維前駆体纖維束の製造装置が提供される。

【0036】

上記炭素纖維前駆体纖維束の製造装置において、前記複数の小トウを隣接して供給可能な偏平矩形断面を有する糸道が、前記小トウの隣接する位置に糸道の長手方向に延在する複数の溝を更に有してなることができる。

【0037】

上記炭素纖維前駆体纖維束の製造装置において、前記エア噴出孔が前記複数の溝内にのみ形成されてなることができる。

【0038】

上記炭素纖維前駆体纖維束の製造装置において、前記小トウの総纖度D (d Tex) と集合させるフィラメントの本数nとの積で表される集合トウの総纖度nD (d Tex) と前記偏平断面の長辺寸法L (mm) との比n · D / Lの値が、2000~8000であり、前記エア噴出孔の各孔口径は0.3~1.2mmであることができる。

【0039】

上記炭素纖維前駆体纖維束の製造装置において、前記エア噴出口が等ピッチに配され、そのピッチが0.8~1.6mmであり、前記糸道の長さが10~40mmであることができる。

【0040】

上記炭素纖維前駆体纖維束の製造方法において、前記溝が半円形又は円の一部であって、その直径が2~10mmであり、その溝の深さは1.5~4mmであることができる。

【0041】

上記炭素纖維前駆体纖維束の製造方法において、前記溝が台形溝であって、その台形溝断面の長辺の寸法が2~10mmであり、溝底に相当する短辺寸法は1.5~6mmであることができる。

【0042】

本発明により、上記炭素纖維用前駆体纖維束を耐炎化工程に供給し、同耐炎化工程にて発生する張力により小トウに分割しながら焼成することを特徴とする炭素纖維の製造方法が提供される。

【0043】

本発明により、上記炭素纖維用前駆体纖維束を炭素化工程に供給し、同炭素化工程にて発生する張力により小トウに分割しながら焼成することを特徴とする炭素纖維の製造方法が提供される。

【0044】

本発明により、上記炭素纖維用前駆体纖維束を炭素化工程に供給し、同炭素化工程にて発生する張力により小トウに分割しながら焼成することを特徴とする炭素纖維の製造方法が提供される。

【0045】

本発明により、直上の炭素纖維の製造方法で得られるストランド強度 (JIS R 7601-1986) が420kg/mm²以上である事を特徴とする炭素纖維が提供される。

【発明の効果】

【0046】

本発明により、簡単な操作で複数本の小トウを1本の集束纖維束に集束させることができて、且つ焼成工程では自然にもとの小トウに分割可能な分割能を備え、製造コストが低く、生産性に優れ、糸切れ、毛羽の発生の低い、高品位、高品質で、特に強度発現性に優れた炭素纖維およびその製造方法が提供された。

【0047】

また本発明により、このような炭素纖維を得るに好適な炭素纖維前駆体纖維束及びその製造方法ならびに製造装置が提供された。

【発明を実施するための最良の形態】

【0048】

上記課題は、本発明の基本的構成である捲縮が付与されない実質的にストレートな纖維

からなり、容器への収納時及び前記容器から引き出して焼成工程に導入する際には1本の集合トウの形態を保持し、焼成工程にて同工程で発生する張力により小トウに分割可能な幅方向の分割能を有する炭素纖維用前駆体纖維束によって解決される。

【0049】

本発明の炭素纖維用前駆体纖維束は、複数の小トウ同士の集合体としての1本のトウ形態が品位を損なうことなく維持され、容器からの引き出し時には1本のトウ形態を維持しながら、分割ガイドなどを設置しないでも、焼成の際に発生する張力をもって小トウ間のもつれをまったく生じることなく分割することが可能である。

【0050】

この炭素纖維用前駆体纖維束は、単纖維纖度が0.7 d tex 以上 1.3 d tex 以下であることが好ましく、総フィラメント数が100000以上 600000以下であることが好ましく、小トウのフィラメント数が50000以上 150000以下であることが好ましい。単纖維纖度が0.7 d tex 以上あるとアクリル纖維糸条を安定に紡糸する事が容易であり、1.3 d tex 以下であると断面二重構造が顕著になるのを抑えて高性能な炭素纖維を得ることができる。炭素纖維用前駆体纖維束の総フィラメント数が100000以上あると、焼成工程にて実際に焼成される小トウの数が少なくなるのを抑えて生産性良く焼成することができ、600000以下あると、所望の長さの炭素纖維用前駆体纖維束を容器に収容することが容易に行える。また、小トウのフィラメント数が50000以上あると、分割数が増えて焼成工程における分割能が発揮されにくくなるのを抑制し、小トウが細いために成形効率が低下するのを抑制することができる。小トウのフィラメント数が150000以下あると、耐炎化工程で反応熱に基づく蓄熱を抑え、糸切れや溶着などの発生を優れて防止できる。

【0051】

単纖維の接着は後の耐炎化工程、前炭素化工程及び炭素化工程で毛羽や束切れ等の発生原因となるだけでなく、ストランド強度も著しく低下する為、接着本数は可能な限り少ない方が好ましい。この観点から、炭素纖維前駆体纖維束を構成する単纖維の接着本数は5ヶ／30000本以下であることが好ましい。纖維軸に垂直方向の結晶領域サイズが110 Å以上であることが好ましい。

【0052】

炭素纖維前駆体纖維束の単纖維強度は、好ましくは5.0 cN/d tex 以上であり、より好ましくは6.5 cN/d tex 以上であり、さらに好ましくは7.0 cN/d tex 以上である。単纖强度が5.0 cN/d tex 以上あると、焼成工程での单糸切れによる毛羽の発生が多くなって焼成工程通過性が悪くなることを優れて防止でき、優れた強度の炭素纖維を得ることができる。

【0053】

前駆体纖維束を構成する単纖維纖度斑（CV値）は0%を越え10%以下が好ましく、0%を越え7%以下がより好ましく、5%以下が更に好ましい。この値が10%以下であると紡糸工程及び焼成工程において糸切れ、巻き付きトラブルを優れて防止できる。

【0054】

また、アクリル纖維糸条の長さ方向における油剤の付着斑（CV値）についても0%を越え10%以下が好ましく、5%未満がより好ましい。この値が10%以下であると紡糸工程において接着や融着の発生を優れて防止でき、その結果单糸切れや束切れ等のトラブルを優れて防止できる。油剤の付着斑が上記範囲にあると、得られる炭素纖維としても品質、性能（特にストランド強度）の面で好ましい。高品質、高性能な炭素纖維前駆体糸条束及び炭素纖維を得るために、スモールトウ、ラージトウの総纖度に関係なく、極力油剤を均一に付着させるが好ましい。

【0055】

本発明の炭素纖維前駆体纖維束は例えば次のような方法で製造することができる。すなわち、アクリロニトリル系重合体と有機溶剤からなる紡糸原液を、濃度50質量%以上70質量%以下、温度30°C以上50°C以下の有機系水溶液からなる第1凝固浴中にノズル

口径が $4.5 \mu\text{m}$ 以上 $7.5 \mu\text{m}$ 以下、孔数50、000ヶ以上の紡糸ノズルから「凝固糸引き取り速度／吐出線速度」比が0.8以下で吐出させ膨潤糸条を得る。続いて、この膨潤糸条を湿熱延伸した後、エアーブローバーにより含水水分を可能な限り除去して第一油浴槽に導き第一油剤を付与し、2本以上のガイドで一旦絞りを行った後、引き続き第二油浴槽で第二油剤を付与し、乾燥緻密化二次延伸によってトータル延伸倍率を5倍以上10倍以下とする事でアクリロニトリル系前駆体纖維を得ることが可能となる。

【0056】

紡糸原液に使用するアクリロニトリル系重合体に対する有機溶剤としては、例えば、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等が挙げられる。中でも、ジメチルアセトアミドは、溶剤の加水分解による性状の悪化が少なく、良好な紡糸性を与えるので、好適に用いられる。

【0057】

紡糸原液を押し出すための紡糸口金には、アクリロニトリル系重合体の単纖維0.7d tex以上1.3d tex以下のアクリロニトリル系重合体の単纖維を製造するに好適な $4.5 \mu\text{m}$ 以上 $7.5 \mu\text{m}$ 以下の孔径のノズル孔を有する紡糸口金を使用できる。このような小孔径ノズルを用いることで、(凝固糸の引取り速度) / (ノズルからの紡糸原液の吐出線速度) の比を小さく(0.8倍以下に)しやすくなり、良好な紡糸性を維持することが容易になる。

【0058】

凝固浴から引き取られた膨潤糸条は、その後の湿熱延伸によって纖維の配向がさらに高められる。この湿熱延伸は膨潤状態にある膨潤纖維束を水洗に付しながらの延伸、あるいは熱水中での延伸によって行われる。中でも、高生産性の観点から、熱水中での延伸を行うのが好ましい。

【0059】

また、湿熱延伸を施した後の乾燥前の膨潤纖維束の膨潤度を、100質量%以下にすることが好ましい。湿熱延伸を施した後の乾燥前の膨潤纖維束の膨潤度が100質量%以下にあることは、表層部と纖維内部とが均一に配向していることを意味するものである。凝固浴中の凝固糸の製造の際の「凝固糸の引取り速度／ノズルからの紡糸原液の吐出線速度」を下げることによって、凝固浴中の凝固糸の凝固を均一なものにした後、これを湿熱延伸することにより、内部まで均一に配向することができる。これによって、乾燥前の纖維束の膨潤度を100質量%以下とすることができる。

【0060】

本発明によれば、炭素纖維前駆体纖維束の製造方法において、小トウ内のフィラメント同士の交絡と小トウ間の交絡とをエアの噴出により交絡付与する事で、小トウ内のフィラメント同士の交絡及び小トウ間同士の集束性を付与して1本の集合トウの形態を保持する纖維束が得ることができる。この際、各小トウの幅方向の端部同士が交絡して1本のトウ形態を保つようになるとが望ましい。また、小トウ間の交絡は小トウ内のフィラメント同士の交絡よりも弱い交絡であることが望ましい。更にこのとき、小トウ同士は必ずしもその幅方向の端部がオーバーラップしている必要はなく、小トウの幅方向の端部同士が互いに隣接してその端部を接する状態であることが好ましい。

【0061】

また本発明にあっては、集束前の各小トウに10%以下の水分が付与されていることが望ましく、より望ましくは0.5~5%である。この水分の付与により、静電気の発生を抑制して取扱い性を良好にするとともに、収納時のトウの自重やプレスにより押圧された状態で容器に収納されることにより、トウの折り返し部が折り癖となってトウ幅が不安定になる現象をなくすこともできるし、同時に輸送効率が上がり経済性が高まる。

【0062】

また、前述のような炭素纖維前駆体は、本発明の複数本の小トウがエアの噴出により並列状態で結合される炭素纖維前駆体纖維束の製造方法によって製造できる。すなわち、その基本的な構成は、分割状態にて製糸された複数本の小トウを、小トウの幅方向の端部同

士が緩やかに交絡させたのち容器へ収納することを特徴とする炭素纖維前駆体纖維束の製造方法にある。容器へ収納する際にはギヤロール、ニップロール等で引き取りそのまま容器へ収納すれば、纖維束の形態がより安定化するため好ましい。

【0063】

隣接する小トウ間に交絡を付与するには、偏平矩形断面形状を有する糸道に同矩形断面の長辺方向に所定の間隔をおいて複数のエア噴出孔が配された交絡付与装置の前記糸道に複数の小トウを隣接させて並列して供給し、前記エア噴出孔からエアを噴出させることにより行うことができる。

【0064】

また、予め第1の交絡付与装置を通して小トウ自体のトウ幅の制御と集束性を付与することができ、この場合には円形断面の糸道と該円形断面の糸道内に開口するエア噴出孔とを有するエア交絡付与装置や、偏平矩形断面の糸道と該偏平矩形断面の長辺方向に所定の間隔をおいて糸道内に開口する複数のエア噴出孔とを有するエア交絡付与装置によって所望のトウ幅と集束性とを付与することができる。

【0065】

この場合、必要に応じて予め第1の交絡付与装置にて小トウの幅制御と集束性の確保とを小トウ専用に行い、続いて小トウ同士を集束一体化するために、前記第1の交絡付与装置に隣接して配された偏平矩形断面糸道を有する第2の交絡付与装置に小トウ同士を隣接して並列させて供給し、予め交絡を終えた隣接する複数の小トウ同士を一体に集束させる。

【0066】

また、本発明は小トウ自体に予め特別な交絡付与を行わずに、隣接する小トウ内のフィラメント同士と隣接する小トウ間を同時に交絡を付与することもでき、この場合には偏平矩形糸道断面形状を有する糸道の前記偏平矩形断面の長辺方向に所定の間隔をおいて複数のエア噴出孔を有する交絡付与装置に、複数の交絡前の小トウを隣接して並列させて供給することにより、小トウ内の交絡と隣接する小トウ間の交絡とを同時に付与することができる。

【0067】

小トウ内のフィラメント同士の交絡に用いる偏平矩形断面の上記糸道形状は、小トウのトータルの纖度によってその寸法は異なるが、偏平矩形断面の短辺である高さ方向は1～5mm、好ましくは2～4mmである。この高さが小さい、すなわちトウの厚みが規制されると、エアの流れによってフィラメントが充分に動くことが出来ず、交絡が不足しがちである。また、逆にこの寸法が大きいと、長辺寸法との関係にも依るものトウの厚みが大きくなるため絡合が不十分になりがちである。

【0068】

偏平矩形の断面形状を有する糸道であって、該糸道に前記偏平矩形断面形状の長辺方向に所定の間隔をおいて複数配されてなるエア噴出孔を有する交絡付与装置とは、例えば図4に示す構造を有している。長辺の寸法に対しては、小トウ総纖度とそのトウ幅の制御の点から好適な範囲が存在する。この好適な範囲を示す数値とは、小トウの総纖度D (d T e x) と偏平断面の長辺寸法L (mm) との比D/Lの値であり、その値が2000～12000であることが好ましい。この際のエア噴出孔の各孔口径は0.3～1.2mmであることが好ましく、0.5～1.0mmがより好ましい。

【0069】

さらに、そのエア噴出口の配列は、等ピッチで0.8～1.6mmの範囲で配列するのが、均一な交絡を得るには好ましい。糸道の長さ、すなわち交絡付与装置の長さは、10～40mmとすることが好ましい。この長さが40mm以上であると、その理由は定かでないがそれぞれの糸道の両端部において噴射エアの流れの乱れに起因すると考えられるトウの乱れ、バタツキが発生し、交絡が不均一になりやすくなる。

【0070】

隣接する小トウ間に交絡を付与するには、図5に示す偏平矩形糸道断面形状を有し該糸

道に前記偏平矩形状の長辺方向に所定の間隔をおいて複数配されてなるエア噴出孔を有する交絡付与装置へ複数の小トウを隣接して供給することにより得られる。長辺の寸法に対しては、小トウ総纖度と集合させるフィラメント（繊維）の本数により、すなわち集合トウの総纖度に対してトウ幅を制御しようとすれば自ずと好適な範囲が存在する。

【0071】

すなわち、小トウの総纖度 D (d Tex) と集合させるフィラメントの本数 n との積で表される集合トウの総纖度 nD (d Tex) と長辺寸法 L (mm) との比 $n \cdot D / L$ の値がそれであり、その値が 2000~8000 であることが好ましい。この際のエア噴出孔の各孔口径は 0.3~1.2 mm であることが好ましく、0.5~1.0 mm がより好ましい。

【0072】

さらに、そのエア噴出口の配列は、等ピッチで 0.8~1.6 mm の範囲で配列するのと、均一な交絡を得るには好ましい。糸道の長さすなわち交絡付与装置の長さは、10~40 mm とすることが好ましい。特にこの長さが 40 mm 以上であると、その理由は定かでないがそれぞれの糸道の両端部において噴射エアの流れの乱れに起因すると考えられるトウの乱れ、バタツキが発生し、交絡が不均一になりやすくなる。

【0073】

さらに、本発明における隣接する小トウ間に交絡を付与する偏平矩形糸道断面形状を有する糸道に、その偏平矩形状の長辺方向に所定の間隔をおいて複数配されてなるエア噴出孔を形成した交絡付与装置にあって、図 3 に示す通り、集合しようとする小トウ間の隣接端部の位置において糸道の長手方向に延在する溝を形成してことも可能である。このうような溝を有することにより、偏平矩形断面糸道内でトウの交絡を得ようとする小トウの隣接端部において、フィラメントが自由同士が許容される空間が形成されるため、隣接する小トウ同士の交絡を効率的に付与することができる。

【0074】

この溝の寸法形状は、半円形、図 6 に示すように台形形状などが用いられるが、半円形の溝の場合は、フィラメントに接する部分に角ができるためトウにダメージを与える可能性があり、これを避けるため、トウ入り側の溝の角部にアールを設ける。円形溝に代えて台形溝を用いることがより好ましい。溝の大きさは半円形または円の一部である場合は、直径 2~10 mm、より好ましくは 3~8 mm、溝の深さは、1.5~4 mm 程度が好ましい。また、台形溝の場合も偏平糸道の長辺部分に設けられる台形溝長辺の寸法として 2~10 mm、より好ましくは 3~8 mm、溝底に相当する短辺寸法は 1.5~6 mm 程度が好ましい。溝内において隣接するトウの端部同士に交絡を付与するものであるため、溝内エア噴出孔が存在する。その配置は溝形状内において左右均等配置かもしくは溝底の中心線上に存在することが小トウの安定走行と均一交絡の観点から望ましい。糸道上に溝を設けることにより、恐らくは噴射エアの交絡付与装置からの排出がスムースになることによると考えられるが、交絡付与装置への入り側において隣接して走行する小トウの形態と走行が安定になる効果も得られる。

【0075】

さらに、本発明においては上述したような溝を有したノズルにおいて、図 7 のようにエア噴出口が溝部のみに設けられたノズルとすることも可能である。このことにより、小トウの端部同士を交絡により集合トウとする際に、小トウ内に交絡が入るのを防ぐことができる。

【0076】

上述のようにして得られた炭素繊維前駆体繊維束は、フックドロップ法による小トウ間の繊維交絡度が $1 m^{-1}$ 以下であることが好ましい。繊維交絡度が $1 m^{-1}$ より大きいと炭素繊維製造工程の耐炎化工程中あるいは炭素化工程中で発生する張力のみで小トウに分割する事が難しくなり、分割用ガイドバーなどが必要となり、擦過に伴うトウのダメージ、フィラメント切れを誘発し得られる炭素繊維の品位を低下させる原因となる。

【0077】

また、本発明においては、小トウ内のフィラメント同士に交絡を付与した後、湾曲ガイドなどを用いて隣接する小トウ同士の側端部が接するように複数の小トウの糸道を規制して、小トウ間の交絡付与装置へと供給するようにしてもよい。上述のようにして集束された炭素繊維用前駆体繊維束を、既述したように一旦容器内に収納して、改めて容器から取り出し、耐炎化工程や炭素化工程などに導入するが、この取り出すときにも1本の集合トウ形態が崩れることなく、更にはそれらの焼成工程の間に発生する張力によって、前記炭素繊維用前駆体繊維束は複数本の小トウに自然に分割していく、安定した焼成を行うことができ、高品質の炭素繊維が得られる。

【0078】

本発明において得られる炭素繊維は、ストランド強度（JIS R 7601-1986）が420 kg/mm²以上であり、好ましくは450 kg/mm²、より好ましくは500 kg/mm²である炭素繊維。

【0079】

本発明の炭素繊維は、前述のアクリロニトリル系前駆体繊維を公知な方法で焼成することによって、得られるが、その中でも、炭素繊維前駆体繊維束を、低い温度から高い温度にゾーン毎に220～250℃に調節した耐炎化炉で連続的に、収縮を制限しながら耐炎化処理を行い、密度1.36 g/cm³程度の耐炎化繊維糸条を得、その後300～700℃の温度分布を有する窒素雰囲気の炭素化炉中にて、収縮を制限しながら、1～5分間の炭素化処理を行い、続いて1,000～1,300℃の温度分布を有する窒素雰囲気からなる炭素化炉中にて、収縮を制限しながら、1～5分間の炭素化処理する方法が好ましい。

【0080】

(単纖維の接着本数の測定方法)

単糸間接着の判定は、巻き取った前駆体繊維を約5 mmにカットし100 mLのアセトン中に分散させ100 rpmで1分間攪拌後、黒色濾紙にて濾過し、単糸繊維の接着個数を測定した。

【0081】

(結晶領域サイズの方法で測定)

アクリロニトリル系前駆体繊維を50 mm長に切断し、これを30 mg精秤採取し、試料繊維軸が正確に平行になるようにして引き揃えた後、試料調整用治具を用いて巾1 mmの厚さが均一な繊維試料束に整えた。この繊維試料束に酢酸ビニル/メタノール溶液を含浸させて形態が崩れないように固定した後、これを広角X線回折試料台に固定した。X線源として、リガク社製のCu K α 線（Ni フィルター使用）X線発生装置を用い、同じくリガク社製のゴニオメーターにより、透過法によってグラファイトの面指数（100）に相当する $2\theta = 17^\circ$ 近傍の回折ピークをシンチレーションカウンターにより検出した。出力は40 kV-100 mAにて測定した。回折ピークにおける半値巾から下記の式を用いて、結晶領域サイズL_aを求めた。

$$L_a = K \lambda / (\beta_0 \cos \theta)$$

（式中、Kはシェラー一定数0.9、λは用いたX線の波長（ここではCu K α 線を用いているので、1.5418 Å）、θはBraggの回折角、 β_0 は真の半値巾、 $\beta_0 = \beta_E - \beta_1$ （ β_E は見かけの半値巾、 β_1 は装置定数であり、ここでは 1.05×10^{-2} rad）である。）。

【0082】

(単纖強度の測定方法)

単纖維自動引張強伸度測定機（オリエンテック UTM-II-20）を使用し、台紙に貼られた単纖維をロードセルのチャックに装着し、毎分20.0 mmの速度で引っ張り試験を行い強伸度を測定することによって求められる。

【0083】

(単纖維の纖度斑測定方法)

内径1 mmの塩化ビニル樹脂製のチューブ内に測定用のアクリロニトリル系重合体の纖

維を通した後、これをナイフで輪切りにして試料を準備する。ついで、該試料をアクリロニトリル系重合体の纖維断面が上を向くようにしてSEM試料台に接着し、さらにAuを約10nmの厚さにスパッタリングしてから、PHILIPS社製XL20走査型電子顕微鏡により、加速電圧7.00kV、作動距離31mmの条件で纖維断面を観察し、単纖維の纖維断面積をランダムに300ヶ程度測定し、纖度を算出した。

【0084】

また、油剤の長さ方向による付着斑は、前駆体糸条の長さ方向に連続してN=10でサンプリングを行い、理学電気工業（株）の波長分散型蛍光X線分析装置（ZSXmini）を用いて測定を行い油剤付着斑を測定した。

【0085】

(膨潤度の測定方法)

膨潤状態にある纖維束の付着液を遠心分離機（3000rpm、15分）によって除去した後の重量wと、これを105℃×2時間の熱風乾燥機で乾燥した後の重量w₀とにより、膨潤度（重量%）=(w-w₀)×100/w₀によって求めることができる。

【0086】

(水分率の測定方法)

ウェット状態にある炭素纖維前駆体の纖維束の重量wと、これを105℃×2時間の熱風乾燥機で乾燥した後の重量w₀とから、(w-w₀)×100/w₀によって得られる値（%）である。

【0087】

(フックドロップ法における交絡度の評価方法)

トウをその形態を崩さないようにして、その先端に10g/3000デニールの荷重を掛け吊す。先から20mm直角に折り曲げられた直径1mmの針金に10gの重りを吊り下げ、重りをトウ間に引っ掛け自由落下させたときの落下長をXmとするとき、
交絡度=1/X

とする。測定は30回繰り返して行い、得られた30個の数値のうち中20点の平均値を用いる。

【実施例】

【0088】

以下、本発明の対象となる炭素纖維前駆体纖維の小トウの製造について代表的な実施例に基づいて具体的に説明する。

【0089】

〔実施例1〕

アクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリル酸を、過硫酸アンモニウム-亜硫酸水素アンモニウムおよび硫酸鉄の存在下、水系懸濁重合により共重合し、アクリロニトリル単位/アクリルアミド/メタクリル酸単位=96/3/1（質量比）からなるアクリロニトリル系重合体を得た。このアクリロニトリル系重合体をジメチルアセトアミドに溶解し、21質量%の紡糸原液を調製した。

【0090】

この紡糸原液を孔数50,000、孔径4.5μmの紡糸口金を通して、濃度60質量%、温度35℃のジメチルアセトアミド水溶液からなる凝固浴中に吐出させて凝固糸にし、紡糸原液の吐出線速度の0.45倍の引取り速度で引き取った。

【0091】

ついで、この纖維に対して水洗と同時に3倍の延伸を行い、1.5質量%に調製したアミノシリコン系油剤の第一油浴槽に導き第一油剤を付与し、数本のガイドで一旦絞りを行った後、引き続き1.5質量%に調製したアミノシリコン系油剤の第二油浴槽で第二油剤を付与した。この纖維を熱ロールを用いて乾燥し、熱ロール間による乾熱二次延伸を2.0倍行った。その後、タッチロールにて纖維の水分率を調整し、単纖維纖度1.2dte/xの炭素纖維前駆体纖維をワインダーで捲き採った。

【0092】

得られた炭素纖維前駆体纖維について、接着数、結晶領域サイズ、単纖維の強度、単纖維の纖度斑、油剤付着斑、および膨潤度を測定し表1に示した。

【0093】

炭素纖維前駆体纖維を耐炎化処理温度226、229、234、239および244℃で各々12分、計60分連続的に耐炎化処理を行い、密度 1.36 g/cm^3 の耐炎化纖維糸条を得た。この時の耐炎化処理時の工程張力を $136 \times 10^{-3} \text{ cN/dtex}$ にして纖維の収縮を制限しながら、続いて300～700℃の温度分布を有する窒素雰囲気からなる炭素化炉中にて、 $68 \times 10^{-3} \text{ cN/dtex}$ の張力を付し、纖維の収縮を制限しながら、1.5分間の炭素化処理を付し、続いて1,000～1,300℃の温度分布を有する窒素雰囲気からなる炭素化炉中にて、 $68 \times 10^{-3} \text{ cN/dtex}$ の張力を付し、纖維の収縮を制限しながら、1.5分間の炭素化処理を付すことにより、炭素纖維を製造した。

【0094】

〔実施例2〕

単纖維纖度を 0.78 dtex に変更し、紡糸原液の吐出線速度の0.7倍の引取り速度で引き取った以外は、実施例1と同様にして炭素纖維前駆体纖維を得た。

【0095】

〔実施例3〕

湿熱延伸倍率を4.5倍、乾燥緻密化後の二次延伸を2倍に変更し、紡糸原液の吐出線速度の0.3倍の引取り速度で引き取った以外は、実施例1と同様にして単纖維纖度 1.2 dtex の炭素纖維前駆体纖維を得た。

【0096】

〔実施例4〕

紡糸口金のノズル孔径 $75 \mu\text{m}$ に変更し、紡糸原液の吐出線速度の0.79倍の引取り速度で引き取った以外は、実施例1と同様にして単纖維纖度 1.2 dtex の炭素纖維前駆体纖維を得た。

【0097】

〔比較例1〕

孔数50,000、ノズル孔径 $90 \mu\text{m}$ の紡糸口金に変更し、紡糸原液の吐出線速度の1.79倍の引取り速度で引き取った以外は、実施例1と同様にして単纖維纖度 1.2 dtex の炭素纖維前駆体纖維を得た。紡糸原液の吐出線速度の1.79倍の引取り速度で引き取った凝固糸は、凝固浴中で延伸切れが発生し、安定した紡糸が困難であった。

【0098】

〔比較例2〕

湿熱延伸倍率を6.0倍、乾燥緻密化後の二次延伸を2.0倍に変更し、紡糸原液の吐出線速度の0.23倍の引取り速度で引き取った以外は、実施例1と同様にして単纖維纖度 1.2 dtex の炭素纖維前駆体纖維を得た。

【0099】

トータル延伸倍率が10倍を超える炭素纖維前駆体纖維は、単纖維の接着数が増加し、また単纖維の纖度斑が10%を越えた。

【0100】

〔比較例3〕

湿熱延伸倍率を2.0倍、乾燥緻密化後の二次延伸を2.0倍に変更し、紡糸原液の吐出線速度の0.67倍の引取り速度で引き取った以外は、実施例1と同様にして単纖維纖度 1.2 dtex の炭素纖維前駆体纖維を得た。トータル延伸倍率が5倍以下の炭素纖維前駆体纖維は、乾燥前の膨潤糸の膨潤度が100%を越え乾燥不良が生じた。

【0101】

〔比較例4〕

孔数50,000、ノズル孔径 $30 \mu\text{m}$ の紡糸口金に変更し、紡糸原液の吐出線速度の0.14倍の引取り速度で引き取った以外は、実施例1と同様にして単纖維纖度 1.2 dtex の炭素纖維前駆体纖維を得た。

texの炭素纖維前駆体纖維を得た。ノズル孔径 $3.0\mu\text{m}$ の紡糸口金で紡糸原液の吐出線速度の0.14倍で紡糸した炭素纖維前駆体纖維は、単纖維接着数が増加し、さらに、乾熱二次延伸工程で糸切れ、束切れが発生し、安定した紡糸が困難であった。

【0102】

【比較例5】

1.5質量%に調製したアミノシリコン系油剤の第一油浴槽に導き第一油剤のみ付与し、第二油浴槽をバイパスした以外は、実施例1と同様にして単纖維纖度1.2dtexの炭素纖維前駆体纖維を得た。油浴の付着処理を一段で紡糸した炭素纖維前駆体纖維は、単纖維間の接着数が増加し、さらに、油剤の付着斑も増加した。

【0103】

次に、エア噴出による炭素纖維用前駆体纖維束の交絡について、図面を参照しながら実施例を挙げて比較例と共に具体的に説明する。尚、ここでは実施例1で製造した炭素纖維前駆体纖維束からなる小トウを用いた。

【0104】

【表1】

	炭素繊維	炭素繊維前駆体繊維束						紡糸状況
		単繊維間の接着数(ヶ)	結晶領域サイズ(Å)	単繊維の強度(cN/dtex)	単繊維の纖度斑(CV値;%)	油剤付着斑(CV値;%)	膨潤度(%)	
実施例1	510	2	123	6.8	7%	4%	85%	良好
実施例2	520	1	130	7.5	3%	7%	80%	良好
実施例3	520	4	120	7.0	9%	4%	70%	良好
実施例4	490	1	125	6.0	3%	4%	70%	良好
比較例1	480	1	125	5.5	5%	4%	75%	凝固浴糸切れ発生
比較例2	475	12	110	7.0	14%	5%	70%	良好
比較例3	450	1	105	4.0	5%	8%	130%	乾燥不良発生
比較例4	440	20	120	6.0	18%	3%	90%	乾熱延伸切れ
比較例5	430	25	125	6.5	5%	16%	75%	良好

【0105】

〔実施例5〕

本実施例1のようにして得られた炭素繊維前駆体繊維束の小トウ1を乾燥ロールで乾燥したのち、図1に示すように小トウ1にスプレー2でイオン交換水を付与した後、給糸される3本の小トウ1を、図2に示す小トウ単位で交絡を付与する第1の交絡付与装置3へ

それぞれ供給した。このとき小トウ1に付与した張力は800cNであり、小トウ1への交絡付与装置3は図2に示す構造を備えている。すなわち、この第1の交絡付与装置3は、中央部にトウ走行方向に貫通する偏平矩形状の糸道4を有する上下ノズル5, 6を備えている。この上下ノズル5, 6は前記糸道4を挟んで上下に対称な構造を有しており、小トウ1の走行方向に直交する円筒盲孔状の圧縮エア導入部5a, 6aと、両圧縮エア導入部5a, 6aに連通し、そのエア導入方向に沿った対向面に開口する多数のエア噴出孔5b, 6bとを有している。前記糸道4の糸道幅は8mm、糸道高さは3mm、糸道長さは20mmであり、前記エア噴出孔5b, 6bの噴出開口径は1mm、その配置ピッチは1.75mmとされ、供給エア圧力を50kPaとした。

【0106】

第1の交絡付与装置3にて交絡された3本の小トウ1を引き揃え、一旦駆動ロール7を介して隣接する小トウ1間に交絡を付与する第2の交絡付与装置8に供給した。この第2の交絡付与装置8は図3に示す構造を備えている。その基本構造は、上記小トウ専用の第1の交絡付与装置3と同様であるが、小トウ1が予め交絡されているため、糸道9の道幅が第1交絡装置の3倍以上に幅広く形成するとともに、糸道高さを第1交絡付与装置3よりも僅かに低く設定している。

【0107】

因みに、この第2交絡付与装置8にあっては、糸道幅を32mm、糸道高さを2.5mm、糸道長さを20mm、エア噴出孔10b, 11bの開口径は0.5mm、その配置ピッチを0.8mm、エア供給圧力を300kPaとした。また、このときの各小トウ1に付加した張力は130cNであった。

【0108】

このようにして得られた1本の炭素繊維前駆体繊維束をギヤロール13に給糸して引き取り、そのままシート14を介して容器15に振り込んだ。容器15に収納される際の炭素繊維前駆体繊維束12は、3本の小トウ1が集合して1本のトウ形態を有している。このときの炭素繊維前駆体繊維束12の水分率は2%であった。得られたトウには容器15に振り込む際に用いたギヤロール13によりウエーブが付与されたが、ウエーブの山と隣接する山との間隔は25mmであった。またこのようにして得られた炭素繊維前駆体繊維束12の交絡度を評価したが、 1m^{-1} 以下となった。（試長1mで実施したため10gの荷重はいずれも1m以上落下し、測定不可能であった。）得られた炭素繊維前駆体繊維束12を容器15から引き出し、小トウに分割することなく耐炎化工程へ給糸し、70分間耐炎化処理し、さらに3分間の炭化処理を行った。

【0109】

この間、トウの走行に用いたすべてのロールはフラットなロールであり、表面に溝を有するロールなどで小トウに分割したり、或いはその形態の制御はまったく行わなかった。耐炎化工程中では反応の進行に伴い、特に分割ガイドなどを用いずとも自然に小トウへ分割した。炭化処理後に得られた炭素繊維束は毛羽がなく品位の優れるものであった。また、得られた炭素繊維のストランド強度は500kg/mm²であった。

【0110】

〔実施例6〕

実施例5と同様にして得られたフィラメント数50,000の小トウ1に、図4に示すようにタッチロール22にてイオン交換水を付与した後、各小トウ1をそれぞれ単独で図2に示した第1交絡付与装置3に供給した。このときの小トウ1の含水率は2wt%であった。小トウ専用の第1交絡付与装置3の基本構造は、実施例5と同様のものであるが、糸道幅は実施例5の2倍である16mm、糸道高さは僅かに小さい2.5mm、糸道長さは同じ20mm、エア噴出孔5b, 6bの開口径も同じ1mm、その配置ピッチを僅かに大きくした2.0mmとし、このときの供給エア圧力は実施例5の1/8である100kPaとした。

【0111】

続いて、得られた3本の小トウ1を、引き揃えて隣接する小トウ1間に交絡させる図5

に示す構造を備えた第2の交絡付与装置に供給した。

【0112】

この第2の交絡付与装置23にあって図3に示した交絡付与装置8と異なるところは、上記糸道9が単なる偏平矩形断面を有しているのに対し、この実施例に適用される第2の交絡付与装置23の糸道26は、3本の隣接する各小トウ1の隣接位置に対応する部位の前記偏平矩形断面の上下に、更に台形断面をもつ溝部を形成している点である。その他の構造は上記実施例5と実質的に変わることろがない。この各溝部の中央にはそれぞれ1つのエア噴出孔24b, 25bが形成されている。本実施例にあって、前記第2交絡付与装置23の糸道幅は上記実施例5よりも13mm広い45mm、糸道高さは同じ2.5m、エア噴出孔24b, 25bの開口径も同じく1.0mm、その配置ピッチは僅かに大きい2mmであり、エア供給圧力は実施例5の2/3である200kPaとした。図5においてトウに付与した張力は実施例5の5.4倍である700cNと大きくしており、この張力下で小トウ1への交絡付与と小トウ1間の交絡とを同時に行った。このようにして得られた炭素繊維前駆体繊維束12を駆動によって引き取り、そのまま容器15への振込機に付属するギヤロール13に給糸し、シート14を介して容器15に振り込んだ。

【0113】

第2交絡付与装置23を出た際の炭素繊維前駆体繊維束12は、3本の小トウ1が集合して1本のトウ形態を有している。容器15に振り込んだ際の炭素繊維前駆体繊維束12は振込機に併設されるギヤロール13によってウエーブが付与されており、ウエーブの山と隣接する山の間隔は25mmであった。また、またこのようにして得られた炭素繊維前駆体繊維束の交絡度を評価したが、1m-1以下となった。(試長1mで実施したため10gの荷重はいずれも1m以上落下し、測定不可能であった。) 得られた炭素繊維前駆体繊維束12を容器15から引き出し、小トウに分割することなく耐炎化工程へ給糸し、70分間耐炎化処理し、さらに3分間の炭化処理を行った。この間、炭素繊維前駆体繊維束12の走行に用いたロールはすべてフラットなロールであり、表面に溝を有するロールなどにより小トウに分割したり、その形態の制御はまったく行わなかった。耐炎化工程中では反応の進行に伴い、特に分割ガイドなどを用いずとも自然に小トウへと分割した。炭化処理後に得られた炭素繊維は毛羽がなく品位の優れるものであった。また、得られた炭素繊維のストランド強度は500kg/mm²であった。

【0114】

〔実施例7〕

糸道27の溝部に複数のエア噴出孔28b, 29bを形成するとともに、溝部以外の部分にはエア噴出孔28b, 29bが形成されていない以外は実施例6と同様の構造を備えた小トウ1間に交絡を付与する図6の第2交絡付与装置30を使い、3本の小トウが集合して1本のトウ形態を有した炭素繊維前駆体を得た。このようにして得られた1本の炭素繊維前駆体繊維束をギヤロール13に給糸して引き取り、そのままシート14を介して容器15に振り込んだ。容器15に収納される際の炭素繊維前駆体繊維束12は、3本の小トウ1が集合して1本のトウ形態を有している。このときの炭素繊維前駆体繊維束12の水分率は2%であった。得られたトウには容器15に振り込む際に用いたギヤロール13によりウエーブが付与されたが、ウエーブの山と隣接する山との間隔は25mmであった。またこのようにして得られた炭素繊維前駆体繊維束12の交絡度を評価したが、1m⁻¹以下となった。(試長1mで実施したため10gの荷重はいずれも1m以上落下し、測定不可能であった。) 得られた炭素繊維前駆体繊維束12を容器15から引き出し、小トウに分割することなく耐炎化工程へ給糸し、70分間耐炎化処理し、さらに3分間の炭化処理を行った。

【0115】

この間、トウの走行に用いたすべてのロールはフラットなロールであり、表面に溝を有するロールなどで小トウに分割したり、或いはその形態の制御はまったく行わなかった。耐炎化工程中では反応の進行に伴い、特に分割ガイドなどを用いずとも自然に小トウへ分割した。炭化処理後に得られた炭素繊維束は毛羽がなく品位の優れるものであった。また

、得られた炭素繊維のストランド強度は 500 kg/mm^2 であった。

【0116】

〔実施例8〕

隣接する小トウ間の交絡を付与する第2交絡付与装置31として、図7に示す構造とした以外は実施例7と同様の交絡手順にて炭素繊維前駆体繊維束12を容器15に振り込んだ。前記第2交絡付与装置31の偏平矩形断面の糸道32の3本の小トウ4が隣接する部位の上下の断面が半円形であってその直径が6mmであり、その溝の深さは3mmの溝部が形成されている以外は、上記実施例7と同様に複数のエア噴出孔33b, 34bを形成した。

【0117】

得られた炭素繊維前駆体繊維束の交絡度を評価したが、 1 m^{-1} 以下となった。（試長1mで実施したため10gの荷重はいずれも1m以上落下し、測定不可能であった。）このようにして得られた炭素繊維前駆体繊維束1を容器21から引き出し、小トウに分割することなく耐炎化工程へ給糸し、70分間耐炎化処理し、さらに3分間の炭化処理を行った。この間、トウの走行に用いたロールはすべてフラットなロールであり、表面に溝を有するロールなど分割したり、形態の制御はまったく行わなかった。耐炎化工程中では反応の進行に伴い、特に分割ガイドなどを用いずとも自然に小トウへ分割はじめ、炭化処理後に得られた炭素繊維は小トウに完全に分割され毛羽がなく品位の優れるものであった。また、得られた炭素繊維のストランド強度は 500 kg/mm^2 であった。

【0118】

〔実施例9〕

上記実施例8と同様の構造を備えた小トウ1間に交絡を付与する第2交絡付与装置31を使い、3本の小トウが集合して1本のトウ形態を有した炭素繊維前駆体を得た。これを図8に示すギャロール13の代わりにフラットな表面を持つニップルロールを介して容器15に振り込んだ。

【0119】

容器15に収納される際の炭素繊維前駆体繊維束12は、3本の小トウ1が集合して1本のトウ形態を有している。このときの炭素繊維前駆体繊維束12の水分率は2%であった。

【0120】

このようにして得られた炭素繊維前駆体繊維束12の交絡度を評価したが、 1 m^{-1} 以下となった。（試長1mで実施したため10gの荷重はいずれも1m以上落下し、測定不可能であった。）得られた炭素繊維前駆体繊維束12を容器15から引き出し、小トウに分割することなく耐炎化工程へ給糸し、70分間耐炎化処理し、さらに3分間の炭化処理を行った。

【0121】

この間、トウの走行に用いたすべてのロールはフラットなロールであり、表面に溝を有するロールなどで小トウに分割したり、或いはその形態の制御はまったく行わなかった。耐炎化工程中では反応の進行に伴い、特に分割ガイドなどを用いずとも自然に小トウへ分割した。炭化処理後に得られた炭素繊維束は毛羽がなく品位の優れるものであった。また、得られた炭素繊維のストランド強度は 500 kg/mm^2 であった。

【0122】

〔比較例6〕

実施例5と同様に小トウにイオン交換水を付与した後、実施例5と同様に、小トウに交絡を付与し、このようにして得られた小トウ3本を図示せぬ捲縮付与装置に供給し、捲縮により集束した。集束したトウは実施例5と同様に容器の中に収納した。

【0123】

このようにして得られた炭素繊維前駆体繊維束を容器から引き出し、70分間耐炎化処理し、さらに3分間の炭化処理を行った。容器からの炭素繊維前駆体繊維束の引出しが実施例5と同様に一旦炭素繊維前駆体繊維束を上方へ引き上げてガイドバーを複数回通過さ

せて小トウを引き揃えた。引き揃えられた炭素繊維前駆体繊維束を小トウに分割することなく耐炎化工程へ給糸し、70分間耐炎化処理し、さらに3分間の炭化処理を行った。この間トウの走行に用いたロールはすべてフラットなロールであり、表面に溝を有するロール等で等の分割や形態の制御はまったく行わなかった。耐炎化工程中では反応の進行に伴い特に分割ガイド等を用いずとも自然に小トウに分割されていた。ただし、炭化処理後に得られた炭素繊維は毛羽が多く品位に優れるものではなかった。また、毛羽に起因するとと思われる耐炎化工程でのロールへの巻きつきが多発した。さらに、得られた炭素繊維のストランド強度は370 kg/mm² であった。

【0124】

〔比較例7〕

小トウにスプレーでイオン交換水を水分率が30wt%となるように付与した他は実施例5と同様にして集束したトウを容器に振り込んだ。

【0125】

このようにして得られた炭素繊維前駆体繊維束を容器から引き出し、70分間耐炎化処理し、さらに3分間の炭化処理を行った。容器からの炭素繊維前駆体繊維束の引出しは実施例5と同様に一旦炭素繊維前駆体繊維束を上方へ引き上げてガイドバーを複数回通過させて小トウを引き揃えた。耐炎化工程へ給糸する際に、水分による表面張力の作用でトウの折り返し部の変形が維持され、耐炎化工程に撓れがフィードされ耐炎化工程で撓れの部分が蓄熱して切断に至り工程を停止した。

【0126】

〔比較例8〕

隣接する小トウ間に交絡を付与する第2交絡付与装置のエア供給圧力を500 kPaとする他は実施例5と同様にして得られた前駆体繊維束を容器に振り込んだ。このとき小トウ間の繊維交絡度は12 m⁻¹ であった。このようにして得られた炭素繊維前駆体繊維束を容器から引き出し、70分間耐炎化処理し、さらに3分間の炭化処理を行った。容器からの炭素繊維前駆体繊維束の引出しは実施例5と同様に一旦炭素繊維前駆体繊維束を上方へ引き上げてガイドバーを複数回通過させて小トウを引き揃えた。耐炎化工程通過後も小トウ間に交絡が残り、小トウ単位の炭素繊維が得られなかった。また炭素化工程通過後に分割ガイドを設けて小トウへの分割を実施したが、得られた炭素繊維は毛羽が多く、品位に優れるものではなかった。

【図面の簡単な説明】

【0127】

【図1】エア噴出により交絡を付与する炭素繊維用前駆体繊維束の製造工程の一例を概略で示す工程図である。

【図2】エア噴出により小トウに交絡を付与する第1交絡付与装置の構造例を示す説明図である

【図3】エア噴出により小トウ間に交絡を付与する第2交絡付与装置の構造例を示す説明図である。

【図4】エア噴出により交絡を付与する炭素繊維用前駆体繊維束の製造工程の他の一例を概略で示す工程図である。

【図5】溝を有する小トウ間に交絡を付与する第2交絡付与装置の構造例を示す説明図である。

【図6】溝内部のみにエア噴出孔を有する小トウ間に交絡を付与する第2交絡付与装置の構造例を示す説明図である。

【図7】溝内部のみにエア噴出孔を有する小トウ間に交絡を付与する第2交絡付与装置の他の一例を示す説明図である。

【符号の説明】

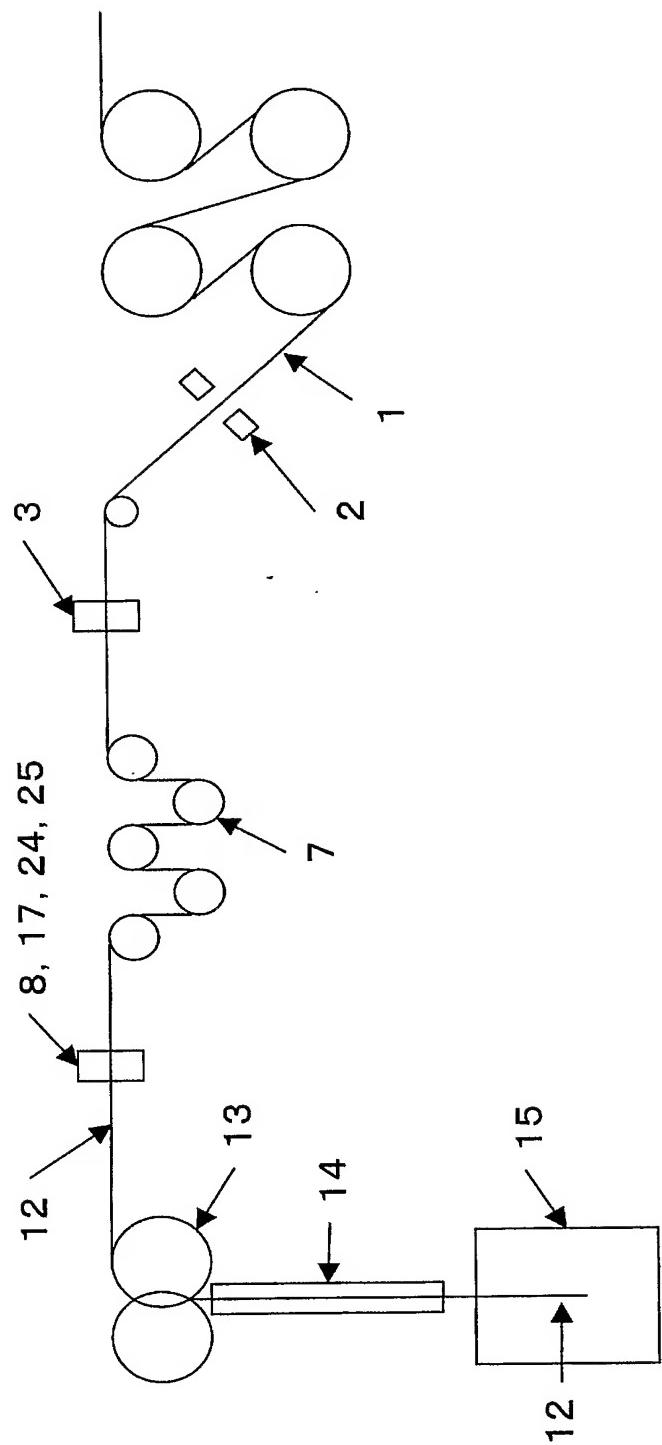
【0128】

1 小トウ

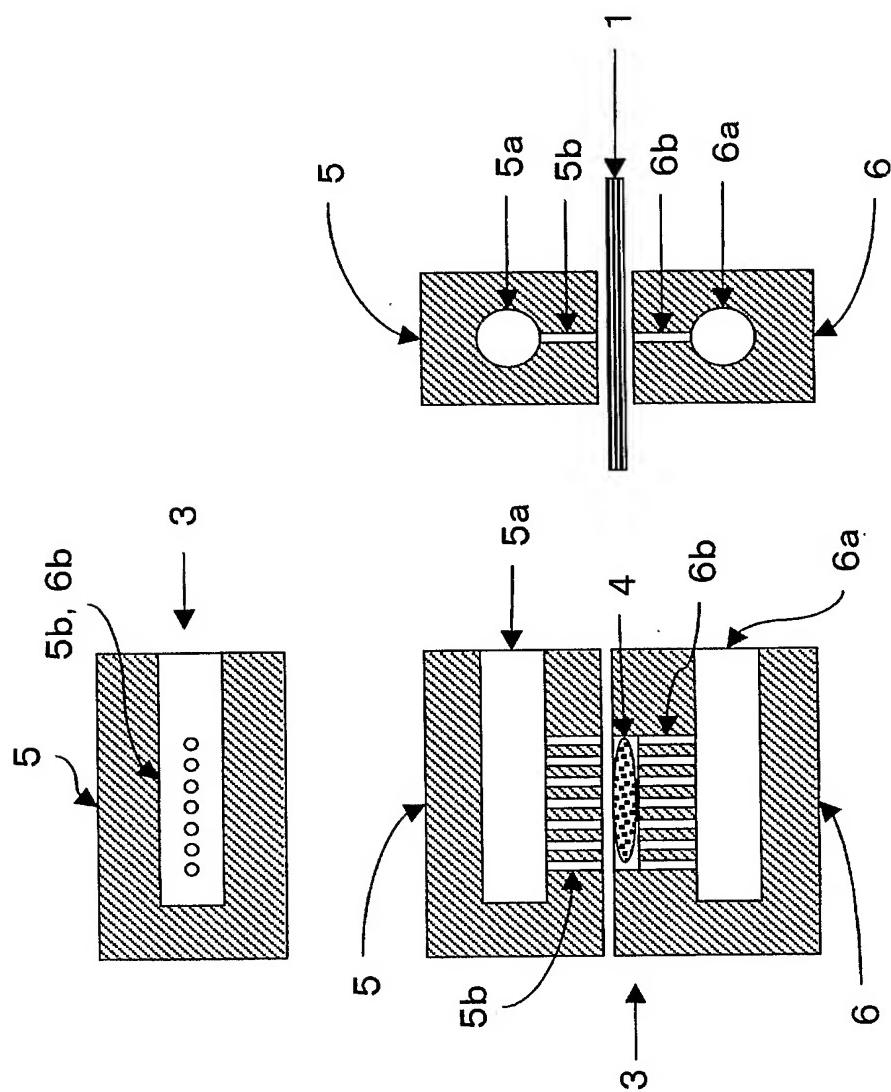
2 スプレー

- 3 第1交絡付与装置
4, 9, 20, 21, 26 糸道
5, 6 上下ノズル
5a, 6a, 10a, 11a 圧縮エアー導入部
5b, 6b, 10b, 11b, 18b エア噴出孔
19b, 22b, 23b, 27b, 28b
7 駆動ロール
8, 17, 24, 25 第2交絡付与装置
12 集合トウ
13 ギヤーロール
14 シュート
15 容器
16 タッチロール

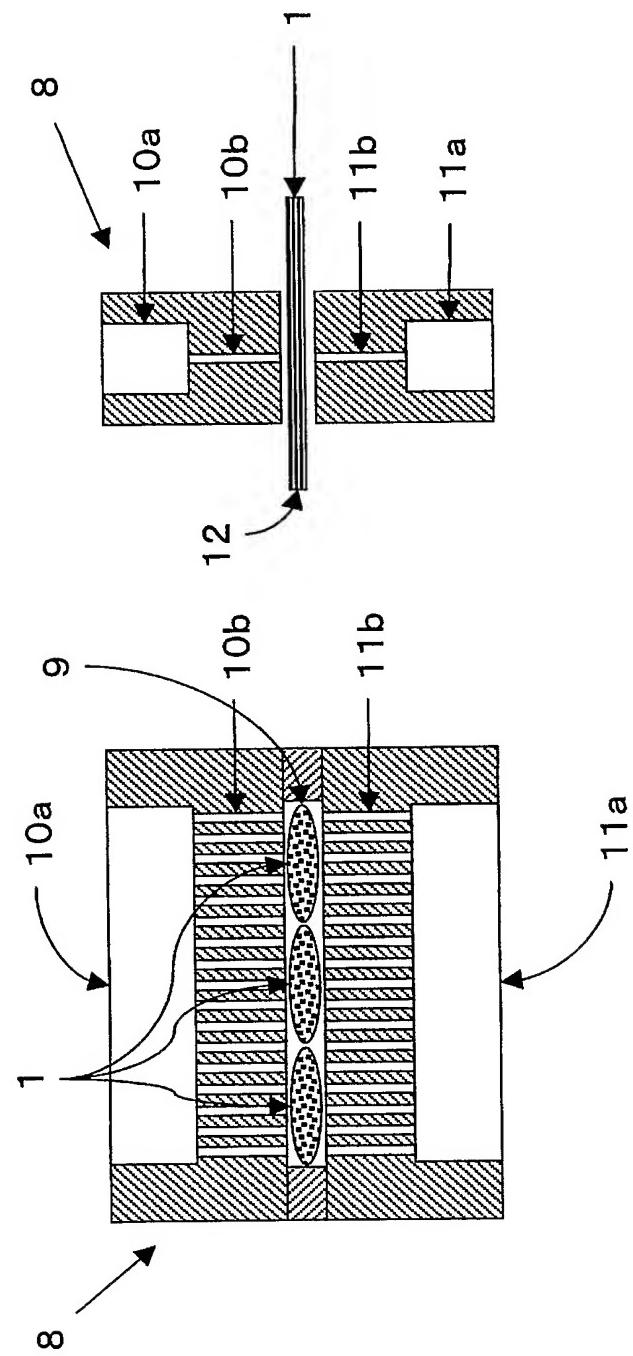
【書類名】 図面
【図 1】



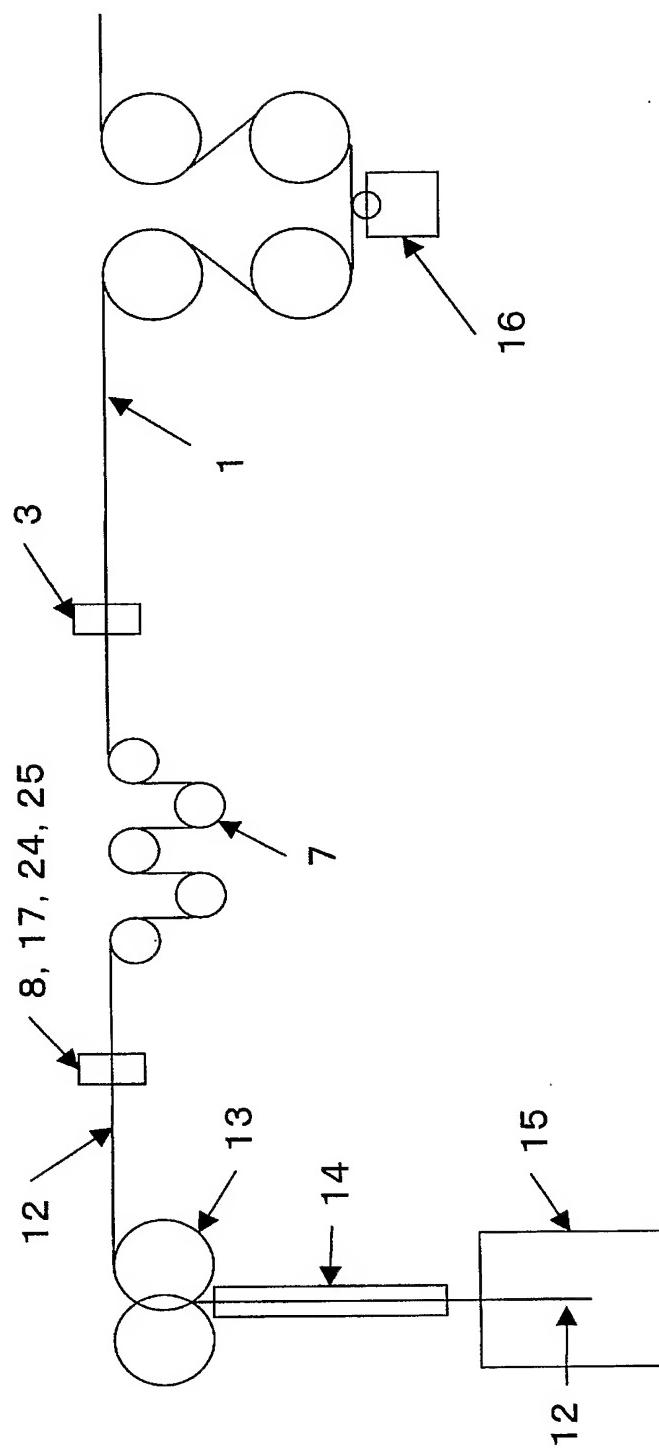
【図2】



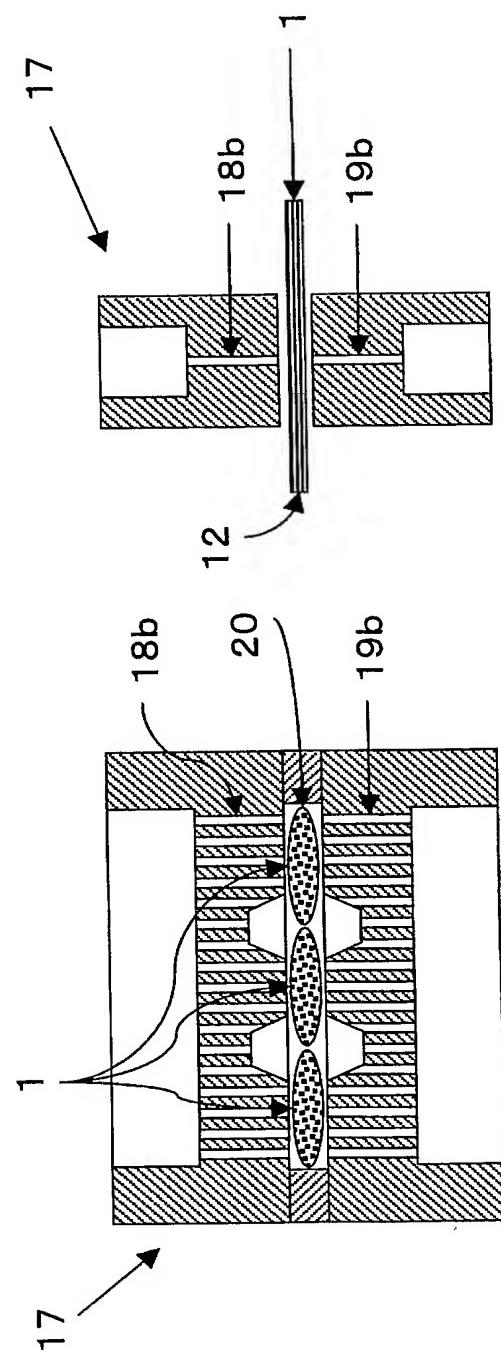
【図3】



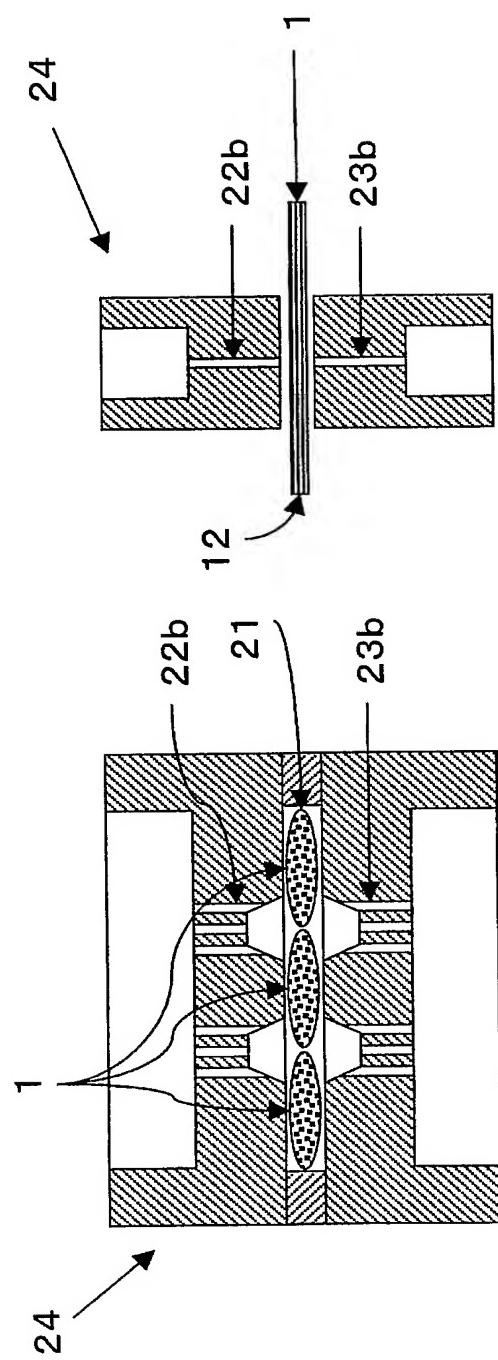
【図4】



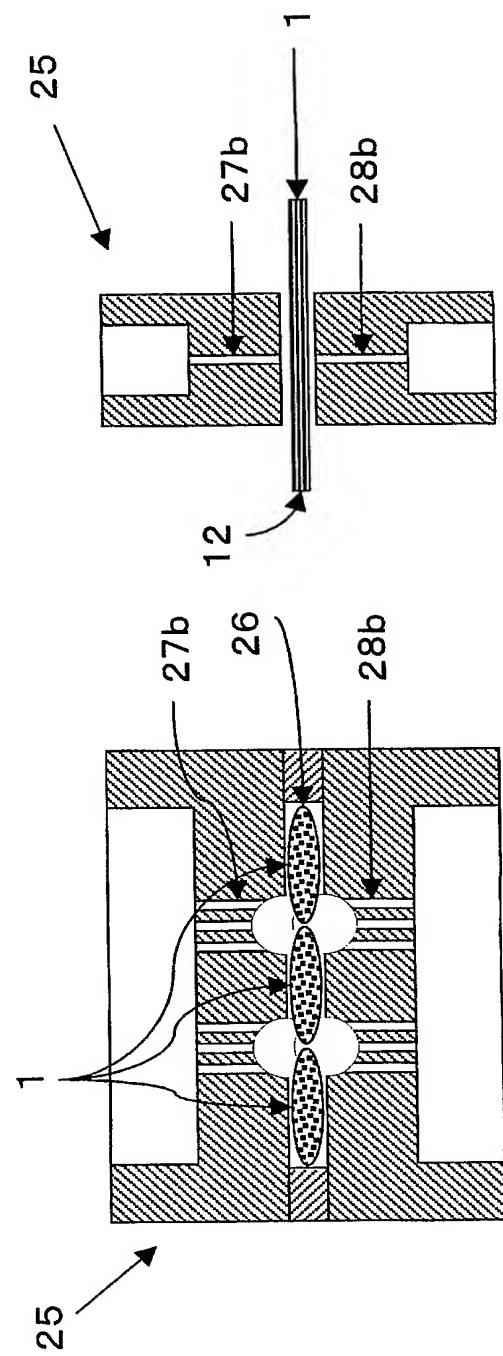
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 簡単な操作で複数本の小トウを1本の集束繊維束に集束させることができ、且つ焼成工程では自然にもとの小トウに分割可能な分割能を備え、高品質な炭素繊維を得るために好適な炭素繊維前駆体繊維束、その製造方法および装置を提供する。このように優れた炭素繊維とその製造方法を提供する。

【解決手段】 捲縮が付与されない実質的にストレートな繊維からなり、容器への収納時及び前記容器から引き出して焼成工程に導入する際には1本の集合トウの形態を保持し、焼成工程にて同工程で発生する張力により小トウに分割可能な幅方向の分割能を有してなる炭素繊維用前駆体繊維束。この繊維束の製造方法と製造装置。この繊維束を耐炎化工程または炭素化工程に供給し、その工程にて発生する張力により小トウに分割しながら焼成する炭素繊維の製造方法。この方法で得られる炭素繊維。

【選択図】 図1

特願 2004-037410

出願人履歴情報

識別番号 [000006035]

1. 変更年月日 1998年 4月23日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都港区港南一丁目6番41号

氏 名 三菱レイヨン株式会社